PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Takuo HIBI, et al.

Appln. No.: 09/249,100 Group Art Unit: 1754

Filed: February 12, 1999 Examiner:

For: PROCESS FOR PRODUCING CHLORINE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of Japanese Patent Application Nos. 032677/98, 043292/98, 053366/98, 053367/98, 079034/98, 094680/98, 099615/98, 110618/98, and 128709/98, the nine priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

J. Frank Osha
Registration No. 24,625

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3212
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Date: APR 05 1999

09/249,100
1 of 9

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: １９９８年　２月１６日

出願番号
Application Number: 平成１０年特許願第０３２６７７号

出願人
Applicant (s): 住友化学工業株式会社

１９９９年　２月　５日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office 伊佐山建志

出証番号　出証特平１１－３００４４３２

【書類名】　特許願

【整理番号】　P148954

【提出日】　平成10年 2月16日

【あて先】　特許庁長官殿

【国際特許分類】　C01B 7/01

【発明の名称】　塩素の製造方法

【請求項の数】　7

【発明者】

【住所又は居所】　千葉県市原市姉崎海岸５の１　住友化学工業株式会社内

【氏名】　日比　卓男

【発明者】

【住所又は居所】　千葉県市原市姉崎海岸５の１　住友化学工業株式会社内

【氏名】　関　航平

【特許出願人】

【識別番号】　000002093

【氏名又は名称】　住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】　100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】　久保山　隆

【電話番号】　06-220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】　100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】　神野　直美

【電話番号】　06-220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　010238

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　9701007

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒として、担体に担持したルテニウム化合物を還元性水素化化合物で還元し、次に酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

【請求項２】　触媒が以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項１の製造方法。

ルテニウム化合物含浸工程：ルテニウム化合物を触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：ルテニウム化合物含浸工程で得たものを還元性水素化化合物で還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

【請求項３】　触媒が以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項１の製造方法。

ルテニウム化合物含浸工程：ルテニウム化合物を触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：ルテニウム化合物含浸工程で得たものを還元性水素化化合物で還元する工程

アルカリ金属塩化物含浸工程：還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を含浸する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物含浸工程で得たものを酸化する工程

【請求項４】　触媒が以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項１の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム含浸工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：ハロゲン化ルテニウム含浸工程で得たものをアルカリ金属水素化ホウ素化合物で還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

【請求項５】　触媒が以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項１の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム含浸工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：ハロゲン化ルテニウム含浸工程で得たものをアルカリ金属水素化ホウ素化合物で還元する工程

アルカリ金属塩化物含浸工程：還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を含浸する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物含浸工程で得たものを酸化する工程

【請求項６】　触媒が以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項１の製造方法。

塩化ルテニウム含浸工程：塩化ルテニウムを触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：塩化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

【請求項７】　触媒が以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である請求項１の製造方法。

塩化ルテニウム含浸工程：塩化ルテニウムを触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：塩化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

アルカリ金属塩化物含浸工程：還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を含浸する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物含浸工程で得たものを酸化する工程

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造できるという特徴を有する塩素の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、Ｃｕ系触媒を用いたＤｅａｃｏｎ反応がよく知られている。また、たとえば、英国特許第１，０４６，３１３号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されていて、更に、ルテニウム化合物の中でも、特に塩化ルテニウム（III）が有効であるとも記載されている。また、ルテニウム化合物を担体に担持して用いる方法も記載されており、担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。そして、実施例として、シリカに担持した塩化ルテニウム触媒があげられている。しかしながら、該特許公報で述べられているシリカ担持塩化ルテニウム（III）触媒の調製法を追試して調製した触媒を用いて、実験を行ったところ、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が激しく、工業的な使用には不都合であることがわかった。また、たとえば、ヨーロッパ特許ＥＰ０１８４４１３Ａ２号公報には、酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。しかしながら、従来知られている方法では触媒の活性が不十分で、高い反応温度が必要となるという問題があった。

【０００３】

触媒の活性が低い場合にはより高い反応温度が要求されるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げることができるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、反応温度が高い場合は、触媒成分の揮散による活性低下を招く恐れもあり、この点からも高活性で、低温で使用できる触媒の開発が望まれていた。

【０００４】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を

行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。

【０００５】

塩化水素の酸化反応に用いられる触媒としては、たとえば、塩化ルテニウムを担体に担持して乾燥した後、水素気流中で加熱して担持金属ルテニウム触媒を調製し、これを空気中で酸化して調製した、担持酸化ルテニウム触媒があげられるが、塩化ルテニウムを水素で還元した場合は、ルテニウムのシンタリングが生じ触媒の活性が低下するという問題があった。ルテニウム化合物を担体に担持した後に還元し、担持金属ルテニウム触媒を調製し、これを酸化して、担持酸化ルテニウム触媒を調製して、塩化水素の酸化反応に用いる場合、分散度の高い担持金属ルテニウム触媒を調製して、高活性な塩化水素酸化触媒を得る触媒調製方法の開発が望まれていた。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する点に存するものである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒として、担体に担持したルテニウム化合物を還元性水素化化合物で還元し、次に酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法に係るものである。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられる担体に担持したルテニウム化合物を還元性水素化化合物で還元し、次に酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒とは、酸化ルテニウムが担体に担持された担持酸化ルテニウム触媒を含有する触媒である。一般的に工業的には、担体に担持した形で使用される。

【０００９】

担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。酸化ルテニウムと担体の重量比は、通常、０．１／９９．９～２０．０／８０．０であり、好ましくは、０．５／９９．５～１５．０／８５．０であり、より好ましくは１．０／９９．０～１５．０／８５．０である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、などが例としてあげられる。

【００１０】

担体に担持するルテニウム化合物としては、$RuCl_3$、$RuCl_3$水和物などのルテニウム塩化物、K_3RuCl_6、$[RuCl_6]^{3-}$、K_2RuCl_6などのクロロルテニウム酸塩、$[RuCl_5(H_2O)_4]^{2-}$、$[RuCl_2(H_2O)_4]^{+}$などのクロロルテニウム酸塩水和物、K_2RuO_4などのルテニウム酸の塩、Ru_2OCl_4、Ru_2OCl_5、Ru_2OCl_6などのルテニウムオキシ塩化物、$K_2Ru_2OCl_{10}$、$Cs_2Ru_2OCl_4$などのルテニウムオキシ塩化物の塩、$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$、$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$、$[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$などのルテニウムアンミン錯体、$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$、$[Ru(NH_3)_6]Cl_2$、$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$、$[Ru(NH_3)_6]Br_3$などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、$RuBr_3$、$RuBr_3$水和物などのルテニウム臭化物、その他のルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、$Ru(CO)_5$、$Ru_3(CO)_{12}$などのルテニウムカルボニル錯体、$[Ru_3O(OCOCH_3)_6(H_2O)_3]OCOCH_3$水和物、$Ru_2(RCOO)_4Cl$（R＝炭素数１－３のアルキル基）などのルテニウム有機酸塩、$K_2[RuCl_5NO)]$、$[Ru(NH_3)_5(NO)]Cl_3$、$[Ru(OH)(NH_3)_4(NO)](NO_3)_2$、$Ru(NO)(NO_3)_3$などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物などがあげられる。好ましいルテニウム化

合物としては、 $RuCl_3$、$RuCl_3$水和物などのルテニウム塩化物、 $RuBr_3$、$RuBr_3$水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。さらに好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【００１１】

担体に担持したルテニウム化合物を還元する還元性水素化化合物としては、$NaBH_4$、$Na_2B_2H_6$、$Na_2B_4H_{10}$、$Na_2B_5H_9$、$LiBH_4$、$K_2B_2H_6$、$K_3B_4H_{10}$、$K_2B_5H_9$、$Al(BH_4)_3$などの水素化ホウ素化合物、$LiB[CH(CH_3)C_2H_5]_3H$、$LiB(C_2H_5)_3H$、$KB[CH(CH_3)C_2H_5]_3H$、$KB[CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_3H$、などの水素化ホウ素有機金属化合物、LiAlH、NaH、LiH、KHなどの金属水素化物、$[(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH$などの有機金属水素化物などがあげられる。好ましい還元剤としては$NaBH_4$、$Na_2B_2H_6$、$Na_2B_4H_{10}$、$Na_2B_5H_9$、$LiBH_4$、$K_2B_2H_6$、$K_3B_4H_{10}$、$K_2B_5H_9$などのアルカリ金属水素化ホウ素化合物があげられる。さらに好ましくは$NaBH_4$があげられる。

【００１２】

本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

塩化ルテニウム含浸工程：塩化ルテニウムを触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：塩化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

【００１３】

また、本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

塩化ルテニウム含浸工程：塩化ルテニウムを触媒担体に含浸担持する工程

還元工程：塩化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

アルカリ金属塩化物含浸工程：還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を含浸する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物含浸工程で得たものを酸化する工程

【００１４】

塩化ルテニウム含浸工程は、塩化ルテニウムを触媒担体に含浸担持する工程である。塩化ルテニウム含浸工程で使用される塩化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、塩化ルテニウムの溶液を含浸させる。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。塩化ルテニウム以外のルテニウム化合物を用いることもできるが、水に溶解しない化合物を用いる場合には、溶解する有機溶媒、例えばヘキサン、テトラヒドロフランなどが溶媒として使用される。次に、含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥せずに還元することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは５０～２００℃であり、好ましくは１～１０時間である。

【００１５】

還元工程は、塩化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）で還元する工程である。還元工程の方法としては、塩化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムの溶液に浸す方法があげられる。水素化ホウ素ナトリウム溶液としては水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられるが、水と有機溶媒の混合溶液も使用できる。好ましくは、水とアルコールの混合溶媒が使用され、更に好ましくは、水とエタノールの混合溶媒が使用される。水素化ホウ素ナトリウムの溶液の濃度としては通常０．０５～２０重量％があげられ、好ましくは、０．１～１０重量％があげられる。また、担持した塩化ルテニウムに対する水素化ホウ素ナトリウムのモル比は、通常１．０～３０があげられ、好ましくは２．０～１５があげられる。触媒は還元された後、水で洗浄してもよいし、次のアルカリ金属塩化物含浸工程の操作であるアルカリ金属塩化物水溶液で洗浄する工程の操作を行ってもよい。好ましくは、還元後水で洗浄し、乾燥する方法があげられる。

【００１６】

水素化ホウ素ナトリウム以外の還元性化合物で還元を行うこともできるが、そ

の場合には非プロトン性の無水溶媒が好ましく使用される。例えばトルエン溶媒を用いて水素化ホウ素ナトリウム以外の還元性水素化化合物でルテニウム化合物を担持したものを還元することが例としてあげられる。

【００１７】

アルカリ金属塩化物含浸工程は、還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を含浸する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

【００１８】

アルカリ金属塩としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。

【００１９】

ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、０．０１～１０が好ましく、０．１～５が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【００２０】

アルカリ金属塩化物水溶液の含浸方法としては、洗浄、乾燥された担持金属ルテニウム触媒に含浸する方法があげられるが、還元工程で還元された担持金属ルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法もあげられる。

【００２１】

アルカリ金属塩化物を含浸した後、触媒は通常乾燥される。

【００２２】

酸化工程は、還元工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物含浸工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物含浸工程で得たものを酸

化する工程（アルカリ金属塩化物含浸工程を用いた場合）である。酸化工程としては、空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常空気が用いられる。

【００２３】

焼成温度は、通常１００～６００℃であり、好ましくは２８０～４５０℃である。焼成温度が低すぎると金属ルテニウム粒子が多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、通常３０分～１０時間である。

【００２４】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが好ましい。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【００２５】

焼成により、担体に担持された金属ルテニウムは担持酸化ルテニウム触媒に変換される。金属ルテニウムが酸化ルテニウムに変換されたことはＸ線回折やＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、金属ルテニウムは、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、金属ルテニウムが残留していることも許容され得る。

【００２６】

担持金属ルテニウムを酸化した後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【００２７】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは５０～２００℃であり、好ましくは１～１０時間である。

【００２８】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法に卓効を示す。

【００２９】

本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得るものである。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【００３０】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、１００～５００℃が好ましく、より好ましくは２００～３８０℃があげられる。反応圧は通常大気圧～５０気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は１／４モルであるが、理論量の０．１～１０倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比ＧＨＳＶで表わすと、通常１０～２００００h^{-1}程度である。

【００３１】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

【００３２】

実施例１

次の方法により触媒を調製した。すなわち、１～２ｍｍの球形の酸化チタン担体（堺化学工業（株）ＣＳ－３００Ｓ－１２）５．０ｇに、あらかじめ塩化ルテニウム（$RuCl_3 \cdot nH_2O$、Ｒｕ含量３５．５％）０．７１ｇを１．６７ｇの水に溶解した溶液を含浸し、６０℃で２時間乾燥した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）０．８３５ｇと水４．１ｇとエタノール２２．１ｇからなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの塩化ルテニウムを担持した酸化チタン担体を加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液の発泡が見られた。発泡がおさまってから、還元処理した固体を濾別した。次に、５００ｍｌの純水で３０分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を５回繰り返した。次に、この固体を６０℃で４時間乾燥した。５．２ｇの黒色固体が得られた。次いで、この固体に、塩化カリウム０．１９ｇを純水３．１ｇに溶解した溶液を２回に分けて含浸した。塩化カリウム水溶液の含浸量は１回目１．７ｇであった。６０℃で１時間乾燥後、２回目１．４ｇを含浸した。得られた固体を６０℃で４時間乾燥した。乾燥したものを空気中で３５０℃まで１時間で昇温し、同温度で３時間焼成した。次に、得られた固体を５００ｍｌの純水で３０分間洗浄し濾別した。この操作を５回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を６０℃で４時間乾燥して、球形の黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒５．１ｇが得られた。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$RuO_2/(RuO_2+TiO_2) \times 100 = 6.2$重量％であった。

ルテニウム含量の計算値は、

$Ru/(RuO_2+TiO_2) \times 100 = 4.7$重量％であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒２．５ｇを１～２ｍｍ球の市販の酸化チタン担体（堺化学ＣＳ３００Ｓ－１２）５ｇとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径１２ｍｍ）に充填した。塩化水素ガスを１８７ｍｌ／ｍｉｎ、酸素ガスを１９９ｍｌ／ｍｉｎ（いずれも０℃、１気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットス

ポット）を３００℃とした。反応開始２．０時間後の時点で、反応管出口のガスを３０％ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は３．９２×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｍｉｎ・ｇ－触媒であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性（ｍｏｌ／ｍｉｎ・ｇ－触媒）＝単位時間当りの出口塩素生成量（ｍｏｌ／ｍｉｎ）／触媒重量（ｇ）

【００３３】

比較例１

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物（ＲｕＣｌ$_3$・ｎＨ$_2$Ｏ、Ｒｕ含量３５．５％）０．７０ｇを水４．０ｇに溶解した。水溶液をよく撹拌した後、１２～１８．５メッシュにそろえ、空気中５００℃で１時間乾燥したシリカ（富士シリシア（株）製　キャリアクトＧ－１０）５．０ｇに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを１００ｍｌ／ｍｉｎの窒素気流下、室温から１００℃まで３０分で昇温し、同温度で２時間乾燥した後、室温まで放冷し、黒色固体を得た。得られた固体を１００ｍｌ／ｍｉｎの空気気流下、室温から２５０℃まで１時間３０分で昇温し、同温度で３時間乾燥した後、室温まで放冷し、５．３７ｇの黒色のシリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、ルテニウム含量の計算値は、

Ｒｕ／（ＲｕＣｌ$_3$・３Ｈ$_2$Ｏ＋ＳｉＯ$_2$）×１００＝４．５重量％であった。

この様にして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒２．５ｇを酸化チタン担体で希釈せず、実施例１と同様に反応管（内径２７ｍｍ）に充填し、塩化水素をガスを２０２ｍｌ／ｍｉｎで流通させ、酸素ガスを２１３ｍｌ／ｍｉｎで流通させた以外は実施例１に準拠して行った。反応開始１．７時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は０．４９×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｍｉｎ・ｇ－触媒であった。

【００３４】

比較例２

次の方法により触媒を調製した。すなわち、硝酸クロム９水和物６０．３ｇを水６００ｍｌに溶解し、次いで４５℃まで昇温して、撹拌下２５重量％のアンモニア水６４．９ｇを１．５時間かけて滴下し、同温度で３０分間撹拌を続けた。生成した沈殿に水３．３１を加えて一夜放置し、沈降させた後、上澄をデカンテーションにより除去した。次に、水を２．７ 1加えて３０分間よく撹拌した。この操作を５回くり返して沈殿を洗浄した後、デカンテーションにより上澄を除去し２０重量％のシリカゾルを４９ｇ添加し、撹拌した後、ロータリーエバポレーターで６０℃で蒸発乾固せしめた。次に、６０℃で８時間乾燥し、更に１２０℃で６時間乾燥して緑色の固体を得た。次いで、これを空気中６００℃で３時間焼成し、１２～１８．５メッシュに成形して$Cr_2O_3-SiO_2$触媒を得た。

この様にして得られた$Cr_2O_3-SiO_2$触媒２．５ｇを酸化チタン担体で希釈せず、実施例１と同様に反応管に充填し、塩化水素ガス１９２ｍｌ／ｍｉｎ．で流通させ、酸素ガスを２００ｍｌ／ｍｉｎで流通させ、内温を３０１℃としたこと以外は実施例１に準拠して行った。反応開始３．７時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、０．１９×10^{-4}ｍｏｌ／ｍｉｎ・ｇ触媒であった。

【００３５】

比較例３

次の方法により触媒を調製した。すなわち、球状酸化チタン（堺化学工業（株）製、ＣＳ－３００）を乳鉢で粉砕し、粉状にしたもの８．０ｇと二酸化ルテニウム粉（ＮＥケムキャット（（株）製）０．５３ｇとを乳鉢ですりつぶしながらよく混合した後、１２～１８．５メッシュに成形して、酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は６．２重量％であった。ルテニウム含量の計算値は４．７重量％であった。

この様にして得られた酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒２．５ｇを実施例１と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを１９９ｍｌ／ｍｉｎ、酸素ガスを１９４ｍｌ／ｍｉｎで流通させ、内温を２９９℃とした以外は実施例１に準拠して行った。反応開始２．３時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、０．８３×10^{-4}ｍｏｌ／ｍｉｎ・ｇ触媒であった。

【００３６】

比較例４

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル４１．７ｇを１８６ｍｌのエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド５６．８ｇを注加し、室温で３０分間攪拌した。次に、２３３ｍｌの純水に酢酸０．１４ｇを溶解することで調製した０．０１ｍｏｌ／１酢酸水溶液にエタノール９３ｍｌをよく混合した水溶液を上記溶液に滴下した。滴下するに従って白色の沈殿を生成した。滴下終了後、同じく室温で３０分間攪拌した後、攪拌したまま加熱し１０２℃のオイルバス上で１時間リフラックスさせた。この時の液温は８０℃であった。次に、この液を放冷した後グラスフィルターで濾過し、５００ｍｌの純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を２回繰り返した後、空気中６０℃で４時間乾燥し、室温～５５０℃まで１時間で昇温し同温度で３時間焼成することにより、２７．４ｇの白色な固体を得た。得られた固体を粉砕し、チタニアシリカ粉末を得た。

得られたチタニアシリカ粉末８．０ｇに市販の塩化ルテニウム水和物（$RuCl_3 \cdot nH_2O$、Ｒｕ含量３５．５％）１．１３ｇを水８．２ｇに溶解した液を含浸させた後、空気中６０℃で１時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に担持したものを水素５０ｍｌ／ｍｉｎ、窒素１００ｍｌ／ｍｉｎの混合気流下、室温から３００℃まで１時間３０分で昇温し、同温度で１時間還元した後、室温まで放冷し、灰褐色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末８．４ｇを得た。

得られたチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末８．４ｇを１００ｍｌ／ｍｉｎの空気気流下で、室温から６００℃まで３時間２０分で昇温し、同温度で３時間焼成することにより、８．５ｇの灰色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、１２～１８．５メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$RuO_2/(RuO_2+TiO_2+SiO_2)\times100=6.2$重量％であった。

ルテニウム含量の計算値は、

$Ru/(RuO_2+TiO_2+SiO_2)\times100=4.7$重量％であった。

この様にして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒２．５ｇを実施

例１と同様に反応管に充填し、酸化チタン担体で希釈せず、塩化水素ガスを１８０ｍｌ／ｍｉｎ、酸素ガスを１８０ｍｌ／ｍｉｎで流通させた以外は実施例１の反応方法に準拠して行った。反応開始１．８時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は０．４６×10^{-4}ｍｏｌ／ｍｉｎ・ｇ－触媒であった。

【００３７】

比較例５

次の方法により触媒を調製した。すなわち、１～２ｍｍφの球形の酸化チタン担体（堺化学工業製、ＣＳ－３００Ｓ－１２）１０．１ｇに、あらかじめ市販の塩化ルテニウム（$RuCl_3 \cdot nH_2O$、Ｒｕ含量３７．３重量％）１．３４ｇを３．７４ｇの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、６０℃で４時間乾燥した。黒褐色の固体が得られた。この固体を水素還元するために、水素（２０ｍｌ／ｍｉｎ）と窒素（２００ｍｌ／ｍｉｎ）の混合気流中２５０℃まで２時間で昇温し、同温度で８時間還元した。還元後、１０．３ｇの黒色固体が得られた。次に、得られた固体を空気中で３５０℃まで１時間で昇温し、同温度で３時間焼成した。１０．６ｇの黒色触媒が得られた。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$RuO_2/(RuO_2+TiO_2) \times 100 = 6.1$重量％であった。

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒２．５ｇを実施例１と同様に反応管に充填し、実施例１に準拠して行った。反応開始２．０時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は２．８９×10^{-4}ｍｏｌ／ｍｉｎ・ｇ－触媒であった。

【００３８】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供することができた。

【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】　塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒として、担体に担持したルテニウム化合物を還元性水素化化合物で還元し、次に酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

【選択図】　なし

【書類名】　職権訂正データ
【訂正書類】　特許願

＜認定情報・付加情報＞
【特許出願人】
【識別番号】　000002093
【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号
【氏名又は名称】　住友化学工業株式会社
【代理人】　申請人
【識別番号】　100093285
【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号　住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】　久保山　隆
【選任した代理人】
【識別番号】　100094477
【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号　住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】　神野　直美

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　〔０００００２０９３〕

１．変更年月日　　１９９０年　８月２８日
［変更理由］　新規登録
住　所　　大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号
氏　名　　住友化学工業株式会社